



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

19

11 Veröffentlichungsnummer:

0 192 600
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86810011.6

51 Int. Cl.⁴: **D 21 H 1/22**
D 06 L 3/12

22 Anmeldetag: 14.01.86

30 Priorität: 23.01.85 DE 3502038

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.08.86 Patentblatt 86/35

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: SANDOZ AG
Lichtstrasse 35
CH-4002 Basel(CH)

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: SANDOZ-PATENT-GMBH
Humboldtstrasse 3
D-7850 Lörrach(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE

71 Anmelder: SANDOZ-ERFINDUNGEN
Verwaltungsgesellschaft m.b.H.
Brunner Strasse 59
A-1235 Wien(AT)

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT

72 Erfinder: Schmid, Hans-Rudolf
Wenkenstrasse 28
CH-4125 Riehen(CH)

84 **Wässrige Aufhellerpräparate und deren Verwendung im Papierstrich.**

87 Unter Verwendung von bestimmten optischen Aufhellern und bestimmten Polyäthylenglykolen werden wässrige Aufhellerpräparate hergestellt, die sich hervorragend zum optischen Aufhellen von Papierstrich eignen, besonders wenn die Papierstreichmassen einen synthetischen Latex enthalten und diese Papierstreichmassen zur Herstellung von beschichteten Papieren dienen.

EP 0 192 600 A1

Wässrige Aufhellerpräparate und deren Verwendung im Papierstrich

Aus der DE-PS 1 206 296 ist es bekannt, flüssige wässrige Aufhellerpräparate herzustellen, die neben einem optischen Aufheller der Diaminostilbendisulfonsäurereihe einen Löslichkeitsvermittler enthalten, welcher u.a. ein "nicht zu hochmolekularer" Polyglykoläther sein kann; im Beispiel 5 dieses Patentes wird Polyäthylenglykol 400 eingesetzt. Diese Präparate, die auch in der Papierstreichmasse verwendet werden können, sind zwar stabil bewirken aber keine besondere Erhöhung des Weissgrades in Papierstrich der einen SyntheselateX als Binder enthält.

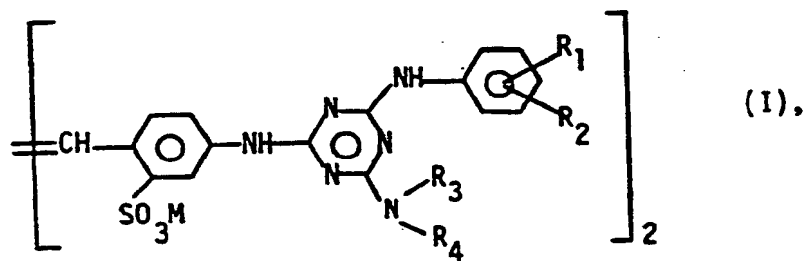
In der britischen Patentschrift 1 391 593 sind wässrige Papierstreichmassen beschrieben, die neben einem wasserlöslichen optischen Aufheller der Diaminostilbendisulfonsäurereihe ein Polyäthylenglykol, insbesondere ein Polyäthylenglykol 4000, und bestimmte methylierte Polymethylolmelamin/Harnstoff-Harze neben einem synthetischen Latex und einem dispergierten Weisspigment enthalten. In den deutschen Patentschriften 21 45 384 und 24 30 624 sind wässrige Papierstreichmassen beschrieben, die neben einem wasserlöslichen optischen Aufheller der Diaminostilbendisulfonsäurereihe, Weisspigment und Binder, ein Polyäthylenglykol 5000-6000 enthalten und mit diesen Streichmassen wird das Papier beschichtet; auf diese Weise können hohe Weisseffekte im Papierstrich erzielt werden. Die in diesen drei Patenten beschriebenen Zusätze, namentlich insbesondere der Aufheller und das Polyäthylenglykol, werden aber einzeln in die Papierstreichmassen gegeben.

Es wurde nun gefunden, dass unter Verwendung von bestimmten optischen Aufhellern der Diaminostilbendisulfonsäurereihe und von bestimmten Polyäthylenglykolen als alleiniger Zusatz und ohne andere Zusätze ausser gegebenenfalls einer Base zur pH-Einstellung, wässrige Aufhellerpräparate hergestellt werden können, die sich durch eine überraschend gute Stabilität auszeichnen und mit denen Papierstrich, insbesondere Papierstrich der einen synthetischen Latex enthält, überraschend gut optisch aufgehellt werden kann, wobei durch den Einsatz der flüssigen Aufhellerpräparate die Formulierung und Zubereitung der Papierstreichmassen besonders einfach und rationell erfolgen kann.

Die Erfindung betrifft also die entsprechenden Aufhellerpräparate und deren Einsatz zur optischen Aufhellung von Papierstrich bzw. zur Herstellung von beschichtetem Papier, wobei mindestens der Strich optisch aufgehellt ist.

Ein erster Gegenstand der Erfindung sind also wässrige Aufhellerpräparate aus

(a) mindestens einem optischen Aufheller der Formel



worin R_1 Wasserstoff oder $-SO_3M$,
 R_2 Wasserstoff oder $-SO_3M$,
 R_3 Wasserstoff, C_{2-3} -Hydroxyalkyl, C_{1-4} -Alkyl, $-CH_2-CH_2-CN$
oder $-CH_2-CH_2-CONH_2$,
 R_4 Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl, C_{2-3} -Hydroxyalkyl, Hydroxy-
äthoxyäthyl, Di(C_{1-3} -alkyl)amino- C_{2-6} -alkyl oder Benzyl
oder R_3 zusammen mit R_4 und dem benachbarten Stickstoffatom einen Morpholin-,
Pyrrolidino-, Piperidino- oder N-Methylpiperazinoring
und M Wasserstoff oder ein farbloses Kation
bedeuten, wobei höchstens eines von R_3 und R_4 Wasserstoff bedeutet,

(b) Polyäthylenglykol mit einer durchschnittlichen Molekularmasse im Bereich von 1000 bis 3000

und

(c) Wasser,

worin pro 100 Gewichtsteile der Komponente (a) 10 bis 500 Gewichtsteile der Komponente (b) vorhanden sind und (c) mindestens 20 Gew.% des wässrigen Präparates ausmacht.

Die Verbindungen der Formel (I) sind als solche und auch als optische Aufheller bekannt. Unter den Verbindungen der Formel (I) sind diejenigen bevorzugt, worin R_3 Wasserstoff, β -Hydroxyäthyl, β -Hydroxypropyl, Methyl, Aethyl, β -Cyanäthyl oder β -Carbamoyläthyl bedeutet und R_4 β -Hydroxyäthyl, β -Hydroxypropyl oder β (β' -Hydroxy-äthoxy)-äthyl bedeutet oder R_3 und R_4 zusammen mit dem benachbarten Stickstoffatom einen Morpholinorest bedeutet.

In einem besonderem Aspekt der Erfindung werden in der Komponente (a) zwei Untergruppen unterschieden:

- (a₁) Verbindungen der Formel (I), worin R_2 $-SO_3M$ bedeutet; worunter diejenigen bevorzugt sind, worin R_1 Wasserstoff bedeutet.
- (a₂) Verbindungen der Formel (I), worin R_1 und R_2 beide Wasserstoff bedeuten.

Wird als Komponente (a) ein einheitlicher optischer Aufheller eingesetzt, dann ist dieser vorzugsweise wie unter (a₁) definiert, insbesondere ein solcher, worin R_1 Wasserstoff bedeutet; ist die Komponente (a) ein Aufhellergemisch, dann handelt es sich vorzugsweise um ein Gemisch der Komponenten (a₁) und (a₂), wobei (a₁) auch noch ein Gemisch von Aufhellern, worin R_1 Wasserstoff und worin R_1 Sulfo bedeutet, sein kann.

Das Gewichtsverhältnis (a₁)/(a₂) kann stark variieren und ist insbesondere auch von den in der Streichmasse verwendeten Bindern abhängig, im wesentlichen wie weiter unten beschrieben.

Das Symbol M steht vorzugsweise für ein farbloses Kation, vornehmlich Alkalimetall (insbesondere Lithium, Kalium oder vorzugsweise Natrium) oder ein Ammoniumkation, welches unsubstituiert oder durch niedrige Alkyl- oder Alkanolreste substituiert sein kann, insbesondere durch Methyl, Aethyl, β -Hydroxyäthyl und/oder β -Hydroxypropyl; bevorzugte Kationen M sind Kalium, Natrium, unsubstituiertes Ammonium und Mono-, Di- oder Triäthanolammonium.

Die als Komponente (a) eingesetzten optischen Aufheller der Formel (I) können bis zu 12 Gew.% Salz aus der Herstellung enthalten, sind aber vorzugsweise soweit wie möglich salzfrei (gemeint sind hier im wesentlichen die anorganischen Salze - vor allem Alkalimetallsalze - und gegebenenfalls Aminsalze, die als Nebenprodukte bei der Herstellung und Isolierung der optischen Aufheller auftreten können); die Verbindungen der Formel (I), worin R_1 Wasserstoff bedeutet, fallen nach der Herstellung in wässrigem Medium durch Aussalzen in Form von Alkalimetallsalzen aus und sind nach Filtration und Nachwaschen genügend rein, um erfindungsgemäss eingesetzt zu werden; werden Aminsalze hergestellt, so kann die Verbindung ausgesäuert werden und die ausgefällte Säure kann nach dem Filtrieren und gegebenenfalls Nachwaschen mit Wasser, mit dem entsprechenden Amin oder mit Ammoniak umgesetzt werden, wodurch ein sehr reines Produkt erhalten wird. Die Verbindungen der Formel (I), worin R_1 und R_2 je eine Sulfogruppe bedeuten, werden vorzugsweise in Form von Säure oder von Alkalimetallsalz in wässriger Lösung dialysiert, wonach die Säure gewünschtenfalls mit einer entsprechenden Base neutralisiert werden kann; auf diese Weise können sehr reine Produkte erhalten werden. Vorzugsweise enthalten die Komponenten (a) nicht mehr als 5 Gew.% anorganische Salze aus der Herstellung.

Das als Komponente (b) eingesetzte Polyäthylenglykol weist vorteilhaft eine durchschnittliche Molekularmasse im Bereich von 1000-2500, vorzugsweise im Bereich von 1500-2500, insbesondere im Bereich von 1500-2200 auf. Die Polyäthylenglykole (b) können als handelsübliche technische Produkte eingesetzt werden. Die Molekularmasse eines solchen Polyäthylenglykols schwankt im allgemeinen in einem relativ engen Bereich, insbesondere im Bereich von $\pm 5\%$ bis $\pm 10\%$ der massgeblichen Molekularmasse, vornehmlich von $\pm 5\%$ für Polyäthylenglykol 1000 bis $\pm 10\%$ für Polyäthylenglykol 3000.

Das Gewichtsverhältnis der Komponente (b) zur Komponente (a) liegt vorteilhaft im Bereich von 0,2:1 bis 5,0:1; bevorzugt ist mindestens ein Teil der Komponente (a) eine Komponente (a_1) und das Gewichtsverhältnis der Komponente (b) zur Komponente (a_1) liegt vorteilhaft im Bereich von 1,5:1 bis 5,0:1; vorzugsweise 2,5:1 bis 5,0:1; insbesondere 3,0:1 bis 4,0:1. Ist die Komponente (a) ein Gemisch von (a_1) und (a_2), dann wird vorzugsweise

das Gewichtsverhältnis der Komponente (b) nur auf die Komponente (a_1) bezogen, während die Komponente (a_2) dabei unberücksichtigt bleibt.

Der Wassergehalt des Präparates beträgt zweckmässig mindestens so viel, dass das Präparat noch rührbar ist und vorzugsweise gut giessbar ist; bei konzentrierten Präparaten beträgt die Konzentration der Komponente (a) vorteilhaft 5-30, vorzugsweise 7-25 Gew.% des Präparates, der Wassergehalt wird dabei vorteilhaft so gewählt, dass der Trockenstoffgehalt des Präparates im Bereich von 10-80 Gew.%, vorzugsweise 25-60 Gew.% liegt; wird als Komponente (a) ausschliesslich (a_1) eingesetzt, dann liegt bei konzentrierten Präparaten der Trockenstoffgehalt des Präparates vorteilhaft im Bereich von 35-60 Gew.%.

Die erfindungsgemässen wässrigen Präparate haben vorzugsweise einen neutralen bis deutlich alkalischen pH-Wert, insbesondere im Bereich von pH 7 bis pH 10; dieser kann erforderlichenfalls, durch Zugabe von Basen, insbesondere M-entsprechenden Basen (z.B. Alkalimetallhydroxyden oder -carbonaten, Ammoniak oder Aminen) eingestellt werden.

Die erfindungsgemässen Aufhellerpräparate sind sehr lagerbeständig und können direkt verarbeitet werden, d.h. mit Wasser verdünnt und/oder direkt in die Streichmassenpräparationen zudosiert werden, und ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist der Einsatz der erfindungsgemässen Präparate in Papierstreichmassen zur Herstellung von aufhellerhaltigen Papierstreichmassen bzw. zur Herstellung von optisch aufgehelltem, beschichtetem Papier, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von beschichtetem, mindestens im Strich aufgehelltem Papier, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man auf das Papier, nach der Blattbildung eine mit einem erfindungsgemässen Präparat versetzte Streichmasse aufbringt und durch thermische Behandlung fixiert.

Die Streichmassen sind im wesentlichen wässrige Präparationen, die mindestens einen Binder und gegebenenfalls ein Weisspigment, insbesondere ein mattierendes Weisspigment enthalten und zusätzlich weitere übliche Zusätze (Dispergiermittel, Eisenionenbinder, Entschäumer usw.) enthalten können; zu diesen wird bei der Formulierung das erfindungsgemässe Präparat, das gegebenenfalls vorverdünnt sein kann, zudosiert.

Die Bindemittel können im allgemeinen beliebige Bindemittel sein, wie sie in der Papiertechnik zur Herstellung von Streichmassen verwendet werden und können aus einem einheitlichen Binder (d_1) oder auch aus einem Gemisch von (d_1) primären und (d_2) sekundären Bindern bestehen. Der alleinige oder primäre Binder (d_1) ist vorzugsweise ein synthetischer Latex. Die synthetischen Latices (Kunstharze), die in den Streichmassen als alleinige oder primäre Bindemittel eingesetzt werden, sind im allgemeinen bekannt und in der Fachliteratur zahlreich beschrieben. Es handelt sich im wesentlichen um Polymerisate und Copolymerisate äthylenisch ungesättigter Verbindungen, vornehmlich um die folgenden: Butadienstyrolcopolymerisate, die gegebenenfalls zusätzlich ein carboxyliertes Comonomeres enthalten, Polyacrylate, Copolymerisate aus Alkylacrylat und Vinylacetat, die gegebenenfalls ein carboxygruppenhaltiges Comonomeres enthalten, wie z.B. Acrylsäure, Itakonsäure oder Maleinsäure und Polyvinylacetate, die ein carboxygruppenhaltiges Comonomeres enthalten. Auch die sekundären Bindemittel (d_2), die gegebenenfalls zusammen mit den primären Bindemitteln (d_1) verwendet werden können, sind im allgemeinen bekannt und in der Fachliteratur ausführlich beschrieben, als wichtigste Vertreter können die folgenden erwähnt werden: Stärke oder Casein (die gegebenenfalls auch teilweise oxydiert und/oder hydrolysiert sein können), modifizierte Cellulose z.B. Carboxymethylcellulose und Cellulosemethyläther, Polyvinylalkohol und niedrigermolekulare, carboxygruppenhaltige Polymere (insbesondere auch Polycarbonsäuren, z.B. Copolymerisate aus Acrylsäure-C₁₋₄-alkylester und Acrylsäure, die zusätzlich als Dispergiermittel und als Eisenionenbinder dienen können), unter diesen sind vor allem das Casein und die carboxygruppenhaltigen Polymeren sowie Polyvinylalkohol bevorzugt. Gegenbenenfalls werden neben den synthetischen Latices, zusätzlich zu den Polycarboxyverbindungen und/oder anstelle von solchen, übliche Dispergiermittel verwendet, um die Latices in Wasser zu dispergieren, im wesentlichen nicht-ionogene Emulgatoren. Im allgemeinen werden die synthetischen Bindemittel bereits als Dispersionen gehandelt, die gegebenenfalls Dispergiermittel (z.B. aus der Dispersionspolymerisation) enthalten.

Obzwar es auch möglich ist, pigmentfreie Streichmassen herzustellen, ist es im allgemeinen bevorzugt, weisspigmenthaltige Streichmassen herzustellen

und zu applizieren, da die mit solchen pigmentierten Streichmassen beschichteten Papiere das ideale Weisssubstrat für einen guten und klaren Druck darstellen. Solche Weisspigmente sind im wesentlichen mattierende Weisspigmente und sind im allgemeinen anorganische bzw. mineralische Substanzen, hauptsächlich Calciumcarbonat, Calciumsulfat (Satinweiss), Aluminiumsilikate und Aluminiumhydroxide, Aluminiummagnesiumsilikate (China-clay), Titandioxid oder Bariumsulfat (Blancfix) und auch Mischungen solcher Pigmente.

Die Weisspigmente und die weiteren gegebenenfalls geeigneten Zusätze (Dispergiermittel, Eisenionenbinder, Entschäumer usw.) sind allgemein in der Papiertechnik bekannt und in der Fachliteratur zahlreich beschrieben.

Im allgemeinen eignen sich beliebige, wässrige Streichmassen, die ein Bindemittel, insbesondere einen synthetischen Latex, enthalten und weitere übliche Zusätze enthalten können, insbesondere ein Weisspigment und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel, wie oben erwähnt. Ein besonderer Gegenstand der Erfindung sind die wässrigen Papierstreichmassen, die durch einen Gehalt an

- (X) einem erfindungsgemässen wässrigen Aufhellerpräparat,
 - (D) einem Bindemittel,
 - (E) Wasser
 - und
 - (F) einem Weisspigment
- gekennzeichnet sind.

Die Komponente (D) umfasst den gesamten Bindergehalt, d.h. den primären Binder (d_1) und, soweit vorhanden, auch den sekundären Binder (d_2), sowie das entsprechende Wasser, das im Latex enthalten ist (diese Latices werden üblicherweise in wasserhaltiger Form gehandelt, meistens etwa 40-70%ig). Die Komponente (E) stellt das zusätzliche Wasser dar, das für die gewünschte Streichmasse erforderlich ist. Die Komponente (F) ist im allgemeinen ein beliebiges Weisspigment, wie es üblicherweise in Streichmassen, insbesondere zum Mattieren des Papierstriches, verwendet wird und wie oben beschrieben.

Die relativen Gewichtsverhältnisse der Komponenten (D), (E) und (F) entsprechen im allgemeinen den üblichen Streichmassenzusammensetzungen und dazu können die Streichmassen gegebenenfalls noch weitere übliche Zusätze enthalten, wie Entschäumer, Puffersalze, Basen, Fließmittel usw. (siehe z.B. J.P. Casey, "Pulp and Paper"; Chemistry and Chemical Technology, 2nd Ed., Vol III, p. 1646-1650); vorzugsweise werden pro 100 Gewichtsteile Weisspigment 5-20 Gewichtsteile synthetischer Latex (d_1) (berechnet als 50%iges wässriges Präparat) und soviel Wasser (E), wie es der gewünschten Verdünnung entspricht, zugegeben, und vom optischen Aufheller (a) bzw. vom Präparat (X) wird vorteilhaft soviel zugegeben, wie es für den gewünschten Weisseffekt erforderlich ist; je nach Art des Aufhellers und Konzentration und Zusammensetzung des entsprechenden Aufhellerpräparates kann der optimale Weissgradbereich variieren und für eine gegebene Streichpaste durch einige Vorversuche bestimmt werden; die optimale Aufhellerkonzentration liegt im allgemeinen vorteilhaft im Bereich von 0,005 bis 8,0, vorzugsweise - besonders wenn als Komponente (a) die Komponente (a_1) ohne (a_2) eingesetzt wird - 0,05 bis 4,0 Gewichtsteilen der oben definierten Komponente (a), bezogen auf 100 Gewichtsteile Weisspigment (als Bezugsbasis).

Für den Einsatz von Aufhellern (a_1) ohne Beimischung von (a_2) wird der Gehalt an sekundärem Binder (d_2) vorteilhaft möglichst niedrig gewählt, vorzugsweise wird dann pro 100 Gewichtsteile Weisspigment nicht mehr als 1 Gewichtsteil (d_2) eingesetzt.

Wird als Bindemittel (D) ein synthetischer Latex (d_1) ohne Beimischung von (d_2) verwendet, dann wird vorzugsweise als Komponente (X) ein erfindungsgemässes Präparat eingesetzt, das als Komponente (a) die Komponente (a_1) ohne (a_2) enthält, wie oben definiert und insbesondere bevorzugt. Wird als Bindemittel (D) ein Gemisch aus einem synthetischen Latex (d_1) und einem sekundären Binder oder Bindergemisch (d_2) verwendet, dann wird als Präparat (X) vorteilhaft ein solches eingesetzt, das die Komponente (a_1) im Gemisch mit der Komponente (a_2), wie oben definiert, enthält; dabei kann entweder so verfahren werden, dass die Komponenten (a_1) und (a_2) beide im erfindungsgemässen Präparat vorhanden sind, oder so, dass die Komponente (a_1)

in Form von einem erfindungsgemässen Präparat zugegeben wird und die Komponente (a_2) als solche oder auch als wässrige Lösung entweder dem erfindungsgemässen Präparat, das die Komponente (a_1) enthält, vor der Zudosierung in die Streichmasse beigemischt wird, oder separat in die Streichmasse zudosiert wird; vorzugsweise werden die Komponenten (a_1) und (a_2) zusammen als ein erfindungsgemässes Präparat formuliert und das ganze der Streichmasse bei der Herstellung derselben zudosiert. Wird ein Gemisch von (a_1) und (a_2) eingesetzt, wenn die Komponente (D) ein Gemisch aus einem synthetischen Latex (d_1) und einem sekundären Binder (d_2) ist, dann kann je nach Zusammensetzung des Bindemittels (D) die optimale Zusammensetzung des Gemisches (a_1)/(a_2) stark variieren; das Gewichtsverhältnis (a_1)/(a_2) liegt dabei z.B. im Bereich von 1:0,05 bis 1:20, vornehmlich im Bereich von 1:0,1 bis 1:10; vorteilhaft liegt dabei das Gewichtsverhältnis (a_1)/(a_2) im Bereich von 1/0,5 bis 1/10, insbesondere im Bereich von 1/1 bis 1/5.

Der pH-Wert der wässrigen Streichmassen ist vorzugsweise alkalisch und kann mit üblichen Basen (z.B. mit Alkalimetallhydroxyden oder -carbonaten oder vorzugsweise mit Ammoniak) auf Werte, die vorteilhaft zwischen 7,5 und 9, vorzugsweise zwischen 8 und 8,5 liegen, eingestellt werden.

Als Substrate für die Streichmassen eignen sich beliebige Papiersorten, wie sie üblicherweise zum Beschichten verwendet werden können, und zwar von feinem Dünndruckpapier bis zu Karton und schwerer Pappe, wie sie im allgemeinen aus den verschiedensten Cellulosefasermaterialien hergestellt werden, z.B. Holzfasern, Holzschliff, 1-Jahrespflanzenfasern, Hadern (Leinen, Hanf, Baumwolle, Jute usw.) oder aufgearbeitetem Altpapier. Das zu bestreichende Papier kann ungeleimt oder geleimt sein. Gelegentlich können auch synthetische Papiere als Substrat verwendet werden.

Die neuen Streichmassen können auf an sich bekannte Weise mit üblichen Streichgeräten auf das Papier nach der Blattbildung aufgebracht werden (z.B. mit einem Raket, mit Bürsten, mit einem Messer oder auch mit einem Luftmesser). Die Beschichtung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich erfolgen, insbesondere auch bei der kontinuierlichen Herstellung von Papier mit Hochgeschwindigkeit. Die Fixierung der aufheller-

haltigen Streichmasse erfolgt durch Erwärmen, zweckmässig wie üblich beim Trocknen (z.B. bei 50-120°C, vorzugsweise 65-95°C).

Unter Verwendung der erfindungsgemässen Komponenten können optisch aufhellte und beschichtete Papiere mit optimalem Weissgrad und hoher Weissausgiebigkeit erhalten werden, wobei insbesondere auch unter kontinuierlichen Streichbedingungen und bei hohen Geschwindigkeiten sehr homogene Beschichtungen erhalten werden können. Gewünschtenfalls kann das erfindungsgemäss beschichtete Papier noch einer speziellen Glanznachbehandlung unterworfen werden. Die erhaltenen beschichteten Papiere eignen sich hervorragend für einen guten, kontourenreinen und klaren Druck.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die in den Beispielen verwendete Aufhellernumerierung entspricht derjenigen der Tabelle 1.

Beispiel 1

Es werden die Aufhellerpräparate 1 bis 24 wie folgt hergestellt:

In einem Becherglas werden

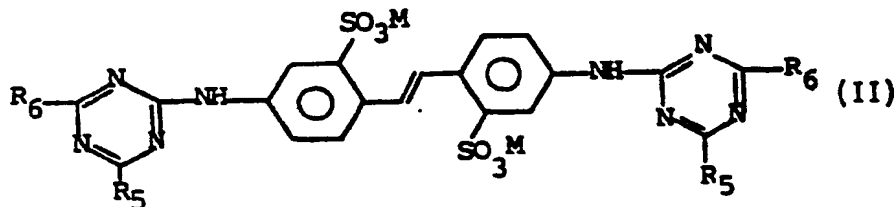
10 Teile eines Aufhellers der untenstehenden Formel (II)

35 Teile Polyäthylenglykol 2000

55 Teile Wasser

mit einem Magnetrührer vermischt. Beim Erwärmen auf 60-80°C wird eine gelbliche, klare, blau-fluoreszierende Lösung erhalten, die beim Abkühlen auf Raumtemperatur stabil bleibt. Der pH-Wert des Präparates ist mit der M-entsprechenden Base (NaOH, KOH, Ammoniak oder Amin) auf 9,0 eingestellt.

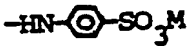
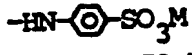

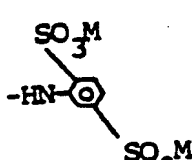
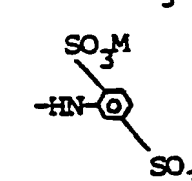
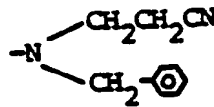
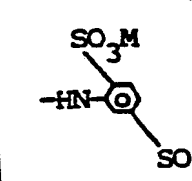
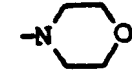
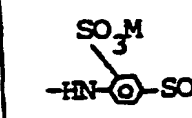
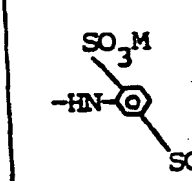
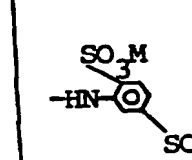
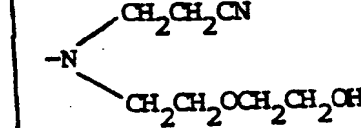
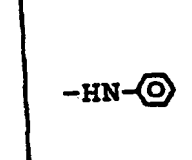
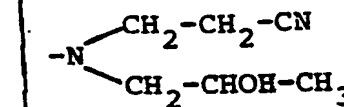
In der folgenden Tabelle 1 sind die Präparate 1-24 angeführt, die durch den eingesetzten optischen Aufheller der Formel



bzw. durch die Bedeutung der Symbole R₅, R₆ und M gekennzeichnet sind:

Tabelle 1

| Präparat-Nr. (=Aufheller-Nr.) | R ₅ | R ₆ | M |
|----------------------------------|---|---|---|
| (1) | $\text{-HN-}\langle\bigcirc\rangle\text{-SO}_3\text{M}$ | $\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ | Na/H ₃ NCH ₂ CH ₂ OH |
| (2) | $\text{-HN-}\langle\bigcirc\rangle$ | $\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ | H ₃ NCH ₂ CH ₂ OH |
| (3) | $\text{-HN-}\langle\bigcirc\rangle$ | $\text{-N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$ | HN(CH ₂ CH ₂ OH) ₃ |
| (4) | $\text{-HN-}\langle\bigcirc\rangle\text{-SO}_3\text{M}$ | $\text{-HNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | Na/NH ₄ |
| (5) | $\text{-HN-}\langle\bigcirc\rangle\text{-SO}_3\text{M}$ | $\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ | Na/H ₃ NCH ₂ CH ₂ OH |
| (6) | $\text{-HN-}\langle\bigcirc\rangle\text{-SO}_3\text{M}$ | $\text{-N}\langle\bigcirc\rangle$ | Na |
| (7) | $\text{-HN-}\langle\bigcirc\rangle\text{-SO}_3\text{M}$ | $\text{-HNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | Na/K |
| (8) | $\text{-HN-}\langle\bigcirc\rangle\text{-SO}_3\text{M}$ | $\text{-N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CHOHCH}_3 \end{cases}$ | Na |
| (9) | $\text{-HN-}\langle\bigcirc\rangle\text{-SO}_3\text{M}$ | $\text{-N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$ | Na |
| (10) | $\text{-HN-}\langle\bigcirc\rangle\text{-SO}_3\text{M}$ | $\text{-N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$ | Na |
| (11) | $\text{-HN-}\langle\bigcirc\rangle\text{-SO}_3\text{M}$ | $\text{-HNCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | Na |
| (12) | $\text{-HN-}\langle\bigcirc\rangle\text{-SO}_3\text{M}$ | $\text{-N}\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$ | K |
| (13) | $\text{-HN-}\langle\bigcirc\rangle$ | $\text{-HNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | H ₃ NCH ₂ CH ₂ OH |
| (14) | $\text{-HN-}\langle\bigcirc\rangle$ | $\text{-N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$ | NH ₄ |

| Präparat-Nr. (=Aufheller-Nr.) | R ₅ | R ₆ | M |
|----------------------------------|---|--|---|
| (15) |  | $-N(CH_2CHOHCH_3)_2$ | Na/K |
| (16) |  | $-HNCH_2CHOHCH_3$ | K |
| (17) |  | $-N(CH_2CHOHCH_3)_2$ | Na/H ₃ NCH ₂ CH ₂ OH |
| (18) |  | $-N(CH_2CH_2OH)_2$ | Na |
| (19) |  |  | Na |
| (20) |  |  | Na |
| (21) |  | $-N(CH_2CH_3)_2$ | Na |
| (22) |  | $-N(CH_2CH_3)_2$ | Na |
| (23) |  |  | Na |
| (24) |  |  | HN(CH ₂ -CH ₂ OH) ₃ |

Beispiel 2

In einem Becherglas werden
12 Teile des Monoäthanolammoniums Salzes des Aufhellers (1)
36 Teile Polyäthylenglykol 3000 und
52 Teile Wasser

bei 60-80°C unter Rühren gelöst. Anschliessend werden

25 Teile einer wässrigen 30%igen Lösung des Monoäthanolammoniums Salzes des Aufhellers (2) dazugegeben.

Beim Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine bräunliche, klare, blaufluoreszierende Lösung. Der pH-Wert ist mit Monoäthanolamin auf 9,0 eingestellt.

In der folgenden Tabelle 2 sind weitere Aufhellerpräparate angeführt, die wie im Beispiel 2 beschrieben hergestellt werden; in den Kolonnen 2 und 3 sind die dafür verwendeten Aufheller und in den Kolonnen 4 und 5 die eingesetzten Mengen davon angegeben.

Tabelle 2

| Beispiel Nr. | Aufheller Nr. | | Gew. Teile | |
|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | (a ₁) | (a ₂) | (a ₁) | (a ₂) |
| 2a | 4 | 3 | 12 | 5 |
| 2b | 6 | 13 | 12 | 2 |
| 2c | 7 | 14 | 12 | 10 |
| 2d | 8 | 24 | 12 | 8 |
| 2e | 9 | 3 | 12 | 5 |
| 2f | 15 | 14 | 12 | 2 |
| 2g | 18 | 13 | 12 | 1 |
| 2h | 19 | 2 | 12 | 7 |
| 2i | 20 | 24 | 12 | 9 |
| 2k | 23 | 3 | 12 | 4 |

Beispiel 3

10 Teile des Natriumsalzes des Aufhellers (10)
30 Teile Polyäthylenglykol 1500 und
60 Teile Wasser

werden wie im Beispiel 2 gelöst. Anschliessend werden

300 Teile einer 30%igen, wässrigen Lösung des Triäthanolammoniumsalzes des Aufhellers (3) dazugegeben, wobei eine klare, bräunliche Lösung erhalten wird (pH = 9,0 mit NaOH).

In der folgenden Tabelle 3 sind weitere Aufhellerpräparate angeführt, die wie im Beispiel 3 beschrieben, aber unter Verwendung der in der Tabelle 3 angeführten optischen Aufheller (a_1) und (a_2), hergestellt werden; in den Kolonnen 4 und 5 sind die eingesetzten Mengen der jeweiligen optischen Aufheller angeführt.

Tabelle 3

| Beispiel Nr. | Aufheller Nr. | | Gew.Teile | |
|--------------|---------------|-----------|-----------|-----------|
| | (a_1) | (a_2) | (a_1) | (a_2) |
| 3a | 1 | 3 | 10 | 20 |
| 3b | 5 | 2 | 10 | 50 |
| 3c | 9 | 24 | 10 | 10 |
| 3d | 11 | 14 | 10 | 5 |
| 3e | 12 | 13 | 10 | 70 |
| 3f | 16 | 3 | 10 | 2 |
| 3g | 22 | 2 | 10 | 10 |

Beispiel 4

15 Teile des Aufhellers (8)
40 Teile Polyäthylenglykol 2000
55 Teile Wasser

werden wie im Beispiel 2 gelöst, anschliessend werden

100 Teile einer 20%igen, wässrigen Lösung des Aufhellers (24) dazugegeben.

Es wird eine klare, bräunliche, stark fluoreszierende Lösung erhalten (pH = 9,0 mit NaOH).

In der folgenden Tabelle 4 sind weitere Aufhellerpräparate angeführt, die wie im Beispiel 4 beschrieben, aber unter Einsatz der in der Tabelle 4 angeführten Aufheller (a_1) und (a_2) in den dort angegebenen Mengen, hergestellt werden.

Tabelle 4

| Beispiel Nr. | Aufheller Nr. | | Gew.Teile | |
|-----------------|---------------|-----------|-----------|-----------|
| | (a_1) | (a_2) | (a_1) | (a_2) |
| 4a | 9 | 24 | 15 | 85 |
| 4b | 4 | 2 | 15 | 10 |
| 4c | 6 | 3 | 15 | 150 |
| 4d | 10 | 13 | 15 | 30 |
| 4e | 8 | 14 | 15 | 75 |
| 4f | 15 | 2 | 15 | 45 |
| 4g | 18 | 24 | 15 | 20 |
| 4h | 12 | 13 | 15 | 50 |
| 4i | 19 | 3 | 15 | 15 |
| 4k | 23 | 2 | 15 | 7 |

Beispiel A

Eine wässrige Streichmasse, hergestellt aus

100 Teilen Kaolin (China Clay SPS)

0,4 Teilen Polysalz F [Natriumsalz einer Polyacrylsäure (BASF)]

10 Teilen Dow Latex 620 (50%ige Dispersion eines Butadien-Styrol-Copolymerisats, der Firma Dow Chemical)

mit einem Feststoffgehalt von 60%, wird mit Ammoniak auf pH = 8,5 gestellt. Anschliessend werden in verschiedene Proben Mengen von 1% bis 8% (bezogen auf den Kaolinanteil) des Aufhellerpräparates Nr. (23) eingearbeitet.

Die so erhaltenen, verschiedene Anteile an Aufhellerformulierung aufweisenden Streichmassen werden nun mittels eines Rollrakels auf die Filzseite von Streichrohpaper in einer Auftragsmenge von 20g/m^2 aufgerakelt und anschliessend mit einem Warmlufttrockner bei $90-95^\circ\text{C}$ während 1 Minute getrocknet.

Man erhält auf diese Weise Papiere, die gegenüber dem Vergleichspapier, das mit einer Streichmasse beschichtet ist, die keine Anteile der Aufhellerformulierung enthält, deutlich höhere Weissgrade aufweisen.

In der Streichmasse können auch andere Mengen des Butadien-Styrol-Copolymerisats eingesetzt werden, z.B. um 20% höhere oder tiefere, je nach den Anforderungen, die an die physikalischen Eigenschaften der Beschichtung gestellt werden. Man erhält dabei auch eine deutliche Steigerung des Weissgrades gegenüber der Blindprobe.

Analog wie im Beispiel A beschrieben werden die Aufhellerpräparate (1) bis (22) oder (24) eingesetzt, wodurch auch hohe Weissgrade erreicht werden.

Beispiel B

Wiederholt man Beispiel A, setzt jedoch anstelle des Butadien-Styrol-Copolymerisates Acronal S 320 D (eine 50%ige wässrige Dispersion eines Mischpolymerisates von Acrylsäureester und Styrol, der Firma BASF) ein, erhält man auch Papier mit hohem Weissgrad.

Beispiel C

Man verfährt wie im Beispiel A, verwendet aber die folgenden Streichmassen:

Beispiel C1

In eine wässrige Streichmasse folgender Zusammensetzung:

100 Teile Kaolin (China Clay SPS)

0,3 Teile Polysalz F (BASF)

0,1 Teile Natriumhydroxyd

8 Teile Stärke

24 Teile Acronal S 320 D (BASF)

die einen Feststoffgehalt von 60% aufweist, werden 1-8 Teile des Aufhellerpräparates des Beispiels 2 eingearbeitet.

Die damit beschichteten Papiere weisen einen hohen Aufhellgrad auf.

Auf analoge Weise werden anstelle des Präparates von Beispiel 2 die Präparate der Beispiele 2a bis 2k eingesetzt.

Beispiel C2

Zusammensetzung der wässrigen Streichmasse:

90 Teile Kaolin (China Clay SPS)

10 Teile Calciumcarbonat

0,3 Teile Polysalz F (BASF)

0,25 Teile Natriumhydroxid

5 Teile Casein (gelöst mit Natriumhydroxid/Ammoniak)

20 Teile Acronal S 320 D (BASF)

1-8 Teile Aufhellerpräparat des Beispiels 3
Feststoffgehalt 55%.

Die mit dieser Streichmasse beschichteten Papiere weisen einen hohen Weissgrad auf.

Auf analoge Weise werden anstelle des Aufhellerpräparates vom Beispiel 3 die Aufhellerpräparate der Beispiele 3a bis 3g eingesetzt.

Beispiel C3

Man verfährt wie im Beispiel C1 beschrieben setzt aber anstelle des Präparates von Beispiel 2 dasjenige von Beispiel 4 ein. Es wird ein sehr guter Weißeffekt erhalten. Anstelle des Präparates von Beispiel 4 können diejenigen der Beispiele 4a bis 4k eingesetzt werden.

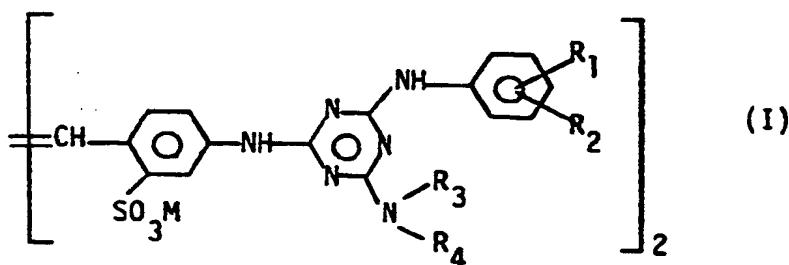
Beispiel C4

Man verfährt wie im Beispiel C2 beschrieben, setzt aber anstelle des Präparates von Beispiel 3 dasjenige von Beispiel 4 ein. Es wird ein sehr guter Weißeffekt erhalten. Anstelle des Präparates von Beispiel 4 können diejenigen der Beispiele 4a bis 4k eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Wässrige Aufhellerpräparate aus

(a) mindestens einem optischen Aufheller der Formel

worin R₁ Wasserstoff oder -SO₃M,R₂ Wasserstoff oder -SO₃M,R₃ Wasserstoff, C₂₋₃-Hydroxyalkyl, C₁₋₄-Alkyl, -CH₂-CH₂-CN
oder -CH₂-CH₂-CONH₂,R₄ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, C₂₋₃-Hydroxyalkyl, Hydroxyäthoxyäthyl,
Di(C₁₋₃-Alkyl)amino-C₂₋₆-alkyl oder Benzyloder R₃ zusammen mit R₄ und dem benachbarten Stickstoffatom einen Mor-
pholino-, Pyrrolidino-, Piperidino- oder N-Methylpiperazino-
ring

und M Wasserstoff oder ein farbloses Kation

bedeuten, wobei höchstens eines von R₃ und R₄ Wasserstoff bedeutet,(b) Polyäthylenglykol mit einer durchschnittlichen Molekularmasse im
Bereich von 1000 bis 3000

und

(c) Wasser,

worin pro 100 Gewichtsteile der Komponente (a) 10 bis 500 Gewichtsteile
der Komponente (b) vorhanden sind und (c) mindestens 20 Gew.% des wäss-
rigen Präparates ausmacht.

2. Präparat gemäss Anspruch 1, worin (a) ein optischer Aufheller (a_1) der Formel (I) ist, worin R_2 $-SO_3M$ bedeutet.
3. Präparat gemäss Anspruch 1, worin die Komponente (a) ein Gemisch aus optischen Aufhellern (a_1) der Formel (I), worin R_2 $-SO_3M$ bedeutet und optischen Aufhellern (a_2) der Formel (I), worin R_1 und R_2 Wasserstoff bedeuten, ist.
4. Verfahren zur Herstellung der Präparate gemäss Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten (a), (b) und (c) und gegebenenfalls eine M-entsprechende Base miteinander mischt.
5. Verwendung der Präparate gemäss Ansprüchen 1-4 als optisches Aufhellungsmittel für Papierstreichmassen.
6. Verfahren zur Herstellung von aufhellerhaltigen Papierstreichmassen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Präparate gemäss Ansprüchen 1-4 mit den übrigen Streichmassenkomponenten versetzt.
7. Verfahren zur Herstellung von beschichtetem, mindestens im Strich optisch aufgehelltem Papier, dadurch gekennzeichnet, dass man auf das Papier nach der Blattbildung eine mit einem Präparat gemäss Ansprüchen 1-4 versetzte Streichmasse aufbringt und durch thermische Behandlung fixiert.
8. Verfahren nach Ansprüchen 6-7, dadurch gekennzeichnet, dass die Streichmasse einen synthetischen Latex enthält.
9. Wässrige Papierstreichmasse, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
(X) einem Präparat gemäss Ansprüchen 1-4,
(D) einem Bindemittel,
(E) Wasser
und
(F) Weisspigment.
10. Verfahren zum Beschichten von Papier nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Streichmasse gemäss Anspruch 9 einsetzt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0192600

Nummer der Anmeldung

EP 86 81 0011

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|---|---|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4) |
| Y, D | FR-A-2 142 054 (ICI) * Ansprüche 1,3,7; Seite 4, Zeilen 2-4 * & GB - A - 1 391 593 --- | 1,2,4-10 | D 21 H 1/22 D 06 L 3/12 |
| Y | FR-A-1 329 353 (GEIGY) * Zusammenfassung, Punkte 1,3; Seite 2, rechte Spalte, Zeilen 12-15 * | 1,2,4 | |
| Y | FR-A-2 095 752 (ICI) * Ansprüche 1,5; Seite 3, Zeilen 7-10 * ----- | 1,2,4-10 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4) |
| | | | D 21 H D 06 L |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 25-03-1986 | Prüfer GINESTET M.E.J. |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> | | | |

EPA Form 1503 03 82